

### ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. Д. Воляк

(Москва)

Предложено выражение зависимости теплоты испарения щелочных металлов от удельного объема жидкой фазы, содержащее одну универсальную константу. Уточнены критические параметры щелочных металлов.

Как было показано [1], удельная теплота испарения во всей области жидкого состояния с высокой точностью описывается уравнением

$$r = B [e^{-c_1 v'} - e^{-c_1 v_* - c_2 (v'' - v')}] \quad (1)$$

Здесь  $B$ ,  $c_1$  и  $c_2$  — константы,  $v'$  и  $v''$  — удельные объемы фаз,  $v_*$  — критический удельный объем. Уравнение (1) удовлетворяет предельным условиям в критической точке.

Второе слагаемое в (1) существенно лишь в области температур шириной  $\approx 30^\circ$ , прилегающей к критической точке. Поэтому, исключая эту область, можно пользоваться более простым выражением

$$r = B e^{-c v'} \quad (2)$$

В работе [1] уравнения (1) и (2) были проверены на значительном количестве неметаллических жидкостей. Представляет интерес применить это соотношение к щелочным металлам. Для этого были построены графики функции  $\lg r = f(v')$ , они оказались линейными и позволили определить постоянные  $B$  и  $C$ , значения которых применительно к уравнению

$$r = B 10^{-c v'} \quad (3)$$

приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

	$B, \frac{10^3 \text{ дж}}{\text{кг}}$	$c, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$Bc, \frac{10^3 \text{ дж}}{\text{м}^3}$	$D_0^\circ, \frac{10^3 \text{ кдж}}{\text{моль}}$	$\Delta H_{01}^\circ, \frac{10^3 \text{ кдж}}{\text{моль}}$	$\frac{p_*}{10^5 \text{ н}}$	$\frac{v_*}{\text{м}^3}$
Li	41120	129.7	5332	106.8	159.3	1000	120
Na	8340	242.8	2025	70.68	107.9	365	206
K	4030	212.0	854.4	53.80	90.16	179	194
Rb	1909	465.0	887.6	50.87	82.65	124	346
Cs	1153	564.1	650.4	47.10	78.58	102	428

В этих расчетах использованы значения  $v'$  для Li, Na и K по данным [2], для Rb и Cs по данным [3]. Значения теплоты испарения щелочных металлов рассчитаны термодинамически по методике, описанной в [4], при этом были использованы значения энергии диссоциации  $\bar{D}_0^\circ$  и теплоты сублимации  $\Delta H_{01}^\circ$ , для Li по данным [5], для Na и K по данным [6], для Rb и Cs они рассчитывались на основе экспериментальных значений [7] по давлению насыщения этих веществ. Эти значения  $D_0^\circ$  и  $\Delta H_{01}^\circ$  приведены в табл. 1. В табл. 2 дано для примера сравнение значений  $r$ , рассчитанных для K по данным [4] и по уравнению (3).

В отличие от неметаллических жидкостей, для которых содержание коэффициентов  $B$  и  $c$  раскрыть не удалось, для щелочных металлов это оказалось возможным. Таблица 1 показывает, что произведение  $Bc$  монотонно убывает от Li к Cs (исключение составляет K). Но также убывает и критическое давление  $p_*$  (его ориентировочные значения по данным [8] приведены в табл. 1). Можно предположить, что отношение  $Bc/p_*$  для всех щелочных металлов постоянно, т. е.

$$Bc = 55.11 p_*, [p_*] = \text{н}/\text{м}^2 \quad (4)$$

Т а б л и ц а 2

T° K	[4]		T° K	[3]	
	[4]	(3)		[4]	(3)
400	2193	2209	1000	1942	1945
500	2162	2170	1100	1893	1893
600	2127	2130	1200	1846	1839
700	2087	2084	1300	1801	1785
800	2041	2041	1400	1750	1740
900	1992	1994			

Используя значения  $Bc$ , при помощи (4) можно уточнить ориентировочные значения  $p_*$ , полученные в [8]; эти уточненные значения  $p_*$  приведены в табл. 3. При этом, вопреки ожиданию, критическое давление К оказалось меньше критического давления Rb.

Критические параметры щелочных металлов экспериментально еще не измерены, расчет дает для них весьма различные значения [8,9]. Особенно велика неопределенность в значениях критической плотности  $\rho_*$ , однако сопоставление значения коэффициента  $c$  уравнения (3) со значениями  $\rho_*$ , полученными в различных исследованиях [10,11],

Таблица 3

	$T_*, \text{ }^\circ\text{K}$	$p_*, \frac{10^8\text{H}}{\text{M}^2}$	$\rho_*, \frac{\text{г}}{\text{M}^3}$	$K$	$\frac{\Delta H^\circ}{10^3 \frac{\text{дж}}{\text{моль}}}$
Li	3800	968	98.5	4.63	156
Na	2500	368	184.5	4.52	104.4
K	2070	155	161	4.56	86.5
Rb	1900	161	353	4.05	79.0
Cs	1790	118	428	4.07	74.8
Hg	1763	1510	4700	2.28	62.2

показывает, что коэффициент  $c$  возрастает с ростом критической плотности щелочного металла.

По-видимому, целесообразно отдать предпочтение работе [11], в которой значения  $\rho_*$  для Na, K, Rb и Cs установлены в результате экстраполяции на критическую точку экспериментальных значений плотности обеих фаз щелочных металлов. Используя значения  $\rho_*$  из [11] (они приведены в табл. 1), получаем

$$c = 1.316 \rho_* \quad (5)$$

Используя значения  $c$  из табл. 1, можно при помощи (5) уточнить значения  $\rho_*$ , данные в [11]. Эти уточненные значения  $\rho_*$  щелочных металлов приведены в табл. 3, они совпадают со значениями  $\rho_*$ , вычисленными в [12] по значениям поверхностного натяжения щелочных металлов.

Из выражений (4) и (5) следует, что

$$B = 41.84 p_* v_* \frac{\text{дж}}{\text{кг}} \quad (6)$$

и удельная теплота испарения щелочных металлов может быть представлена универсальной функцией приведенного объема  $\varphi = v'/v_*$  жидкой фазы

$$r = 41.84 p_* v_* 10^{-1.316 \varphi} \quad (7)$$

В работе [8] значения теплоты испарения щелочных металлов были использованы для расчета их критической температуры  $T_*$ . Эти значения  $T_*$ , немного исправленные по более точным, использованным в данной работе, значениям теплоты испарения щелочных металлов, приведены в табл. 3

Недавно Копп [13] нашел, что критическая температура металлов, установленная расчетным путем (лишь для ртути значение  $T_*$  установлено экспериментально), приблизительно пропорциональна молярной теплоте испарения  $\Delta H$

$$T_* = 0.0268 \Delta H, \quad [\Delta H] = \frac{\text{дж}}{\text{моль}}$$

Копп не указал, к какой температуре следует относить теплоту испарения; удалось установить, что для щелочных металлов хорошо выполняется соотношение

$$T_* = 0.024 \Delta H^\circ \quad (8)$$

Здесь  $\Delta H^\circ$  — молярная теплота испарения в точке плавления в  $\frac{\text{дж}}{\text{моль}}$ , вычисленная по формуле  $\Delta H^\circ = \Delta H_{01}^\circ + \Delta(H^\circ - H_0^\circ)$ . Значение функции  $H^\circ - H_0^\circ$  для щелочных металлов взяты в справочнике [5].

Как показывает табл. 3, ртуть не удовлетворяет соотношению (8), из чего следует, что предложенное Коппом универсальное для металлов выражение типа  $T_* \sim \Delta H$  не применимо.

При помощи (6) для критического коэффициента щелочных металлов  $K = RT_*/p_*v_*$  получается выражение, содержащее лишь один критический параметр  $T_*$  и сравнительно надежно установленный коэффициент  $B$  уравнения (2)

$$K = 41.84RT_*/AB$$

( $A$  — атомный вес). Таблица 3 показывает, что по значению критического коэффициента щелочные металлы подразделяются на две четкие группы: Li, Na и K, для которых в среднем  $K = 4.57$ , и Rb и Cs, для которых в среднем  $K = 4.06$ . Различие составляет 11% и его трудно объяснить погрешностью определения значений  $B$  и  $T_*$  для Rb и Cs. Но этому различию имеется некоторое подтверждение в работе [11]. Значение  $K$  для ртути значительно меньше чем для щелочных металлов. Несомненно ртуть термодинамически им не подобна. В расчетах по ртути необходимые данные взяты из работ [10, 14, 15].

Поступила 22 IV 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Воляк Л. Д. Теплота испарения как функция удельного объема фаз. *Ж. физ. химии*, 1956, т. 30, вып. 10.
2. Гольцова Е. И. Плотность лития, натрия и калия до 1500—1600° С. *Теплофизика высоких температур*, 1966, т. 4, № 3.
3. Васин А. С., Соловьев А. Н. Экспериментальное исследование плотности жидких металлов гамма-методом. В сб.: «Исследования теплофизических свойств веществ», Новосибирск, «Наука», 1967.
4. Вукалович М. П., Зубарев В. Н., Фоккин Л. Р. Расчет термодинамических свойств паров калия при температурах до 1300° С и давлениях до 25 кг/см<sup>2</sup>. *Теплоэнергетика*, 1962, № 8.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Изд. 2., М., Изд-во АН СССР, 1962, т. 1, 2.
6. Виноградов Ю. К., Воляк Л. Д. Определение энергии диссоциации молекул Na<sub>2</sub> и K<sub>2</sub> по давлению насыщенного пара натрия и калия. *Измерит. техника*, 1967, № 3.
7. Bonilla Ch. F., Sawney D. L., Makansi M. M. Vapor pressure of alkali metals Rubidium Cesium and Sodium alloy. up to 100 psi. *Trans. Amer. Soc. Metals* 1962, vol. 15, p. 877.
8. Воляк Л. Д. Критические параметры щелочных металлов. *Ж. физ. химии*, 1966, т. 40, вып. 6.
9. Абрамова В. М., Кириллов П. Л. О критических параметрах щелочных металлов. *Инж-физ. ж.*, 1962, т. 5, № 1.
10. Grosse A. V. The temperature range of liquid metals and an estimate of their critical constants. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1961, vol. 22, No. 1.
11. Dillon I. L., Nelson P. A., Swanson B. S. Measurement of densities and estimation of critical properties of the alkali metals. *J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 44, No. 11.
12. Воляк Л. Д., Осминин Ю. П. О поверхности натяжения щелочных металлов. *Ж. физ. химии*, 1968, т. 42, № 4.
13. Коип И. Э. К оценке критической температуры элементарных веществ. *Ж. физ. химии*, 1967, т. 41, вып. 6.
14. Franck E. U., Hensel F. Metallic conductance of supercritical mercury gas at high pressures. *Phys. Rev.*, 1966, vol. 147, No. 1.
15. Douglas T. B., Ball A. F., Ginnings D. C. Heat capacity of liquid mercury between 0 and 450° C. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1951, vol. 46, No. 4, p. 334.

## О ТЕПЛОБМЕНЕ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ

В. П. Мясников, М. С. Рождественская

(Москва)

Одним из важных технологических применений псевдоожигенного слоя является его использование в качестве охлаждающего агента в теплообменниках. Исследованию этого процесса посвящено большое число работ, причем можно достаточно четко выделить два основных направления теоретического объяснения механизма теплообмена.

Первое исходит из представлений о многократном переносе тепла от поверхности твердыми частицами [1-3]; второе — из представлений о смене «пакетов» твердых частиц около стенки и прогрева пакета, как пористой среды [4-9].

В данной работе обсуждается вопрос о теплообмене между псевдоожигенным слоем и поверхностью на основе кинетической модели слоя, развитой ранее в работах [10-12].

1. Постановка задачи. Пусть в момент времени  $t$  частица вышла из непосредственного теплового контакта с поверхностью, имеющей фиксированную температуру  $T_w$ . Обозначим, далее, через  $\beta_0$  коэффициент теплообмена между частицей и стенкой. Количество тепла, отдаваемое стенкой частице за время  $dt$

$$dQ_i = mc_i dT_i = \beta_0 (T_w - T_i) dt \quad (1.1)$$

Здесь  $m$  — масса частицы,  $c_i$  — ее теплоемкость,  $T_i$  — среднеобъемная температура частицы.